



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 30 016 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
G 03 F 7/027

②① Aktenzeichen: 100 30 016.2
②② Anmeldetag: 17. 6. 2000
④③ Offenlegungstag: 24. 1. 2002

DE 100 30 016 A 1

⑦① Anmelder:
micro resist technology GmbH, 12555 Berlin, DE

⑦② Erfinder:
Pfeiffer, Karl Dr., 16356 Werneuchen, DE; Bleidießel,
Gerhard, 15320 Trebnitz, DE; Fink, Marion, 12489
Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑤④ Themostabile und plasmaätzbeständige Polymere zur Erzeugung von Nanostrukturen in dünner Schicht durch Nanoimprintlithographie

DE 100 30 016 A 1

[0001] Die Erfindung beschreibt die Verwendung von thermostabilen und plasmaätzbeständigen Polymeren zur Herstellung von Nanostrukturen in dünner Schicht durch Nanoimprintlithographie.

Stand der Technik und Nachteile des Standes der Technik

[0002] Nanostrukturen auf polymerbeschichteten Substratmaterialien werden zur Zeit mittels der Elektronen-, Röntgen- und Ionenstrahlolithographie hergestellt. Durch Einwirkung hochenergetischer Strahlung auf eine Polymer-schicht erfolgt je nach Polymerstruktur ein Abbau oder eine Vernetzung des Polymers in den bestrahlten Bereichen. Die dadurch erzielte Veränderung der Löslichkeit ermöglicht bei einer nachfolgenden Behandlung in geeigneten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen die Entwicklung der eingestrahnten Nanostrukturen und in einem anschließenden Atzschritt die Übertragung der Strukturen in das Substratmaterial. Diese Technik ist sehr zeitaufwendig und kostenintensiv, besonders wenn entsprechende Strukturen in großer Stückzahl und großflächig für die Massenproduktion von mikroelektronischen Bauelementen gefertigt werden sollen. Die optische Lithographie gelangt bei dieser Strukturauflösung an ihre Grenzen. Ähnlich war dies bisher mit der bereits seit langem bekannten Prägetechnik, mit der zunächst nur grobe Strukturen und die verschiedensten Formkörper hergestellt wurden. Heute gehört die Herstellung von Mikrostrukturen durch Prägen zum Stand der Technik. Beispiele sind die Fertigung von Compact Discs durch Strukturprägung von 1 µm-Strukturen in Polycarbonaten und die Erzeugung von 10 µm-Strukturen in PMMA oder Polyester zur Herstellung von mikromechanischen Bauteilen ((M. Harmening, W. Bacher, P. Bley, A. El-Kholi, H. Kalb, B. Kowanz, W. Menz, A. Michel, J. Mohr, Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems, 202 (1992) und H. Li, S. D. Senturia, Proceedings of the 13 th IEEE/CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium, 145 (1992)). Erst 1998 wird in der US Patentschrift 5772905 der patentrechtliche Anspruch erhoben, durch Prägen auch eine Strukturauflösung < 25 nm zu erreichen. Für das Prägen von Strukturen im Nanometerbereich wird in diesem Patent der Begriff der » Nanoimprintlithographie « verwendet. Zahlreiche Veröffentlichungen sagen vorher, daß mit der Nanoimprintlithographie in naher Zukunft auch eine industrielle Massenfertigung von Nanostrukturen äußerst kostengünstig erfolgen wird. Für die Nanoimprintlithographie sind allerdings Prägetemperaturen erforderlich, die 80–120°C über der Glas-temperatur des Polymers liegen. Dies ist von großem Nachteil, wenn es darum geht, thermostabile Nanostrukturen zu erzeugen, wie sie für viele Anwendungen in der Optik, Optoelektronik und Mikroelektronik gefordert werden. Denn beim Einsatz von Polymeren mit einer Glas-temperatur von z. B. > 150°C in der Nanoimprintlithographie wären Prägetemperaturen notwendig, bei denen die Zersetzung der Polymere bereits beginnt. Überwiegend wurde daher für Prägeversuche bisher Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. PMMA besitzt eine Glas-temperatur von 105°C, so daß die günstigsten Temperaturen für die Erzeugung von Nanostrukturen durch Prägen bei 200°C liegen. PMMA-Nanostrukturen besitzen jedoch für viele Anwendungen eine zu geringe thermische Stabilität und unzureichende Plasmaätzbeständigkeit.

[0003] Einen Ausweg bietet das Mold-Lithographie-Verfahren (J. Haisma, M. Verheijen, K. von den Heuvel, J. von den Berg, J. Vacuum Science Technol. 14(6), (1996) 4124–4128), mit dem gleichfalls Strukturen bis in den Na-

nometerbereich hergestellt werden können. Bei diesem Verfahren kommen photoreaktive Monomere in dünner Schicht zum Einsatz. Ein entsprechend strukturierter Stempel aus Quarz wird bei niedrigem Druck mit der Schicht in Kontakt gebracht und das Monomer anschließend durch UV-Belichtung durch den Stempel vernetzt. Die Strukturbildung erfolgt hier bei niedrigen Temperaturen. Das Verfahren zeigt aber auch wesentliche Nachteile. Problematisch sind die hohe Volumenschrumpfung während des Prägens, die teilweise Haftung des Polymers am Stempel oder die Ablösung vom Substrat sowie die notwendige thermische Nachbehandlung, die zur Stabilisierung der erzeugten Strukturen notwendig ist. Während bei der Nanoimprintlithographie Thermoplaste, speziell Polymethylmethacrylat, zum Einsatz kommen, werden beim Mold-Lithographie-Verfahren vernetzungsfähige Monomere eingesetzt, die zu Duroplasten führen.

Aufgabe der Erfindung

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile, die bei der Nanoimprintlithographie bestehen, durch den Einsatz von thermostabilen, trockenätzbeständigen Polymeren zu beseitigen, ohne daß dazu Prägetemperaturen von > 200°C erforderlich werden.

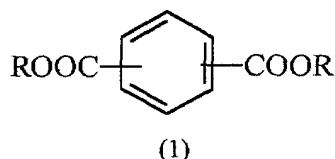
Lösung der Aufgabe und Vorteile der Erfindung

[0005] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Polymere mit aromatischen Struktureinheiten verwendet werden. Aromatische Struktureinheiten im Polymer führen generell zu einer höheren Plasmaätzstabilität. Überraschend ist der Effekt, daß sich gegenüber aliphatischen Polymeren bei einer vergleichbaren Glas-temperatur auch eine Erhöhung der Thermostabilität der erzeugten Strukturen ergibt. Eine weitere Erhöhung der thermischen Stabilität kann erreicht werden, wenn die Polymere zusätzlich vernetzungsfähige Allylgruppen enthalten. Die radikalische Polymerisation von Allylmonomeren führt auf Grund von Kettenübertragungsreaktionen nur zur Ausbildung von kurzen Polymerisationsketten, weshalb bei der Polymerisation von monofunktionellen Vinyl-, Methacrylat-, und Acrylatmonomeren in Gegenwart von multifunktionellen Allylmonomeren eine Vernetzung erst bei einem hohen Monomerumsatz eintritt. Es können dadurch noch reaktive Präpolymere isoliert werden, die eine ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen und hervorragende Schichtbildungseigenschaften aufweisen. Eine stufenweise Polymerisation von monofunktionellen Vinyl-, Methacrylat-, und Acrylatmonomeren in Gegenwart von multifunktionellen Methacrylat, Acrylat- oder Vinylmonomeren läßt sich nicht durchführen. Schon bei einem sehr geringen Monomerumsatz wird hier der Gelpunkt erreicht, und eine Isolierung von löslichen Präpolymeren ist nicht möglich. Bei der Copolymerisation multifunktionaler Allylmonomere wirkt der einpolymerisierte Anteil an Allylmonomer als reaktiver Weichmacher. Die Glas-temperatur wird zunächst erniedrigt. Dies ermöglicht das Fließen während des Prägens, bevor durch Reaktion der noch vorhandenen polymerisationsfähigen Allylgruppen der Weichmachereffekt verloren geht und vernetzte Polymere mit einer höheren Glas-temperatur und damit erhöhter thermischer Stabilität gebildet werden. Ein entsprechender Effekt läßt sich auch erzielen, wenn den Polymeren vernetzungsfähige multifunktionelle Allylverbindungen zugefügt werden. Diese Allylmonomere übernehmen sowohl bei der Copolymerisation als auch bei der Dotierung die reaktive Weichmachereffektfunktion.

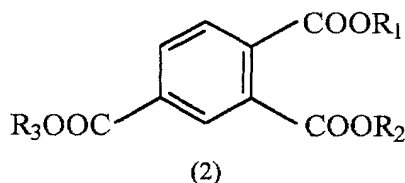
[0006] Zum erfindungsgemäßen Verfahren ist im einzel-

nen folgendes auszuführen:

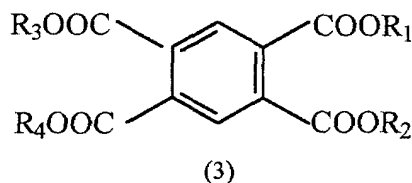
[0007] Für die erfindungsgemäße Anwendung kommen bevorzugt aromatische und cycloaliphatische Homo- bzw. Copolymere auf der Basis von Vinyl-, Acryl- und Methacrylverbindungen, wie z. B. Styrol, Vinyltoluol, Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexylacrylat bzw. -methacrylat in Betracht. Geeignete Comonomere für diese Monomere zur weiteren Erhöhung der thermischen Stabilität sind z. B. Allylester der isomeren Benzoldicarbonsäuren (1), Trimellithsäure (2), Pyromellithsäure (3), Trimesinsäure (4) und der Cyclohexandicarbonsäure (5), Triallylcyanurat (TAC), Triallyliscyanurat (TAIC) und das Diallylcarbonat von Bisphenol A (DAB-A).



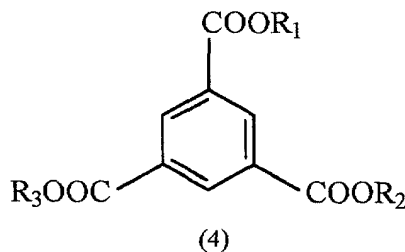
Benzoldicarbonsäureallylester
R = Allyl



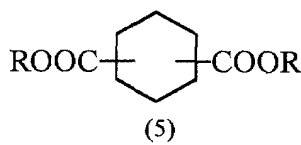
Trimellithsäureallylester
R₁ = H, Allyl
R₂ = H, Allyl
R₃ = Allyl



Pyromellithsäureallylester
R₁ = H, Allyl
R₂ = H, Allyl
R₃ = H, Allyl
R₄ = Allyl



Trimesinsäureallylester
R₁ = H, Allyl
R₂ = H, Allyl
R₃ = Allyl



Cyclohexandicarbonsäureallylester
R = Allyl

- [0008] Die radikalische Polymerisation der monofunktionellen Monomere erfolgt im allgemeinen in Lösung in Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) als Initiator. In Gegenwart vernetzungsfähiger Monomere ist es sinnvoll, die radikalische Polymerisation in Substanz durchzuführen. Der Verlauf der radikalischen Polymerisation läßt sich refraktometrisch sehr gut verfolgen und kann gezielt abgebrochen werden, bevor der Galpunkt erreicht ist. Die hergestellten Polymere sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Bevorzugt kommen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische, wie Methoxy-2-propylacetat, 2-Heptanon, n-Butylacetat, Cyclohexanon und Ethyllactat zur Anwendung, die auch in Resisten für die Mikrolithographie eingesetzt werden. Der Polymergehalt der zur Beschichtung verwendeten Lösungen ist abhängig von der gewünschten Schichtdicke. Bevorzugt werden Lösungen mit einem Polymergehalt von 5–25% eingesetzt.
- [0009] Die Stabilisierung der aufgeschleuderten Schichten kann sowohl im Ofen als auch auf der Heizplatte durchgeführt werden. Die Temperaturen liegen im Bereich von 80–160°C. Enthalten die Polymersysteme vernetzungsfähige Allylgruppen, ist die zu wählende Temperatur vom Gehalt dieser Gruppen abhängig. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 60–120°C. Die zu wählenden Prägebedingungen für die Strukturzeugung sind von vielen Faktoren abhängig. Bei einer Prägetemperatur von 80–100°C über der Glasstemperatur des Polymers und einem Druck von 80–100 bar können Nanostrukturen mit Polymeren erzeugt werden, die 0–20 Gew.-% an multifunktionellen Allylmonomeren enthalten. Gegenüber PMMA besitzen die Strukturen eine zweifach höhere Plasmaätzbeständigkeit. Die Strukturauflösung äquidistanter Linien und Stege ist ≤ 50 nm. Sie ist nur durch die Auflösung des verwendeten Stempels begrenzt.
- [0010] Die Vernetzungstemperatur der allylgruppenhaltigen Polymere ist abhängig von der Zusammensetzung der Polymere und liegt oberhalb 120°C. Die Vernetzung der Präpolymere kann während des Prägeprozesses ohne weitere Initiatorzugabe erfolgen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Prägetemperaturen bis zu 200°C gewählt werden. Die Vernetzungstemperatur läßt sich aber auch durch Initiatoren, vorzugsweise Peroxide mit unterschiedlicher thermischer Reaktivität, wie z. B. Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid und Dicumylperoxid, beeinflussen. Die Initiatorkonzentration kann zwischen 2–7% liegen. Eine thermische Nachbehandlung der geprägten Strukturen ist dann zu empfehlen, wenn eine besonders hohe thermische Beständigkeit und hohe Chemikalienresistenz erzielt werden sollen. Sie ist auch dann sinnvoll, wenn die eingesetzten Präpolymere eine niedrige Glasstemperatur besitzen und demzufolge nur eine niedrige Temperatur zum Prägen benötigen. Die Prägetemperatur sollte bei einem Prägedruck von ca. 100 bar bei 60–120°C, bevorzugt bei 80–100°C, über der Glasstemperatur des eingesetzten Polymers liegen. Ähnliche Resultate werden mit dotierten Polymerlösungen erzielt. Der Anteil an zugefügten Allylmonomeren liegt bevorzugt bei 3–10 Gew.-%.
- [0011] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

[0012] In einen Rundkolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflußkühler, werden 46 g Phenylmethacrylat, 95 ml Aceton und 46 mg Azoisobutyronitril (AIBN) gegeben und 25 Stunden bei 60°C unter Rühren und Stickstoffeinleitung polymerisiert. Dem Ansatz werden anschließend 30 ml Aceton hinzugefügt, und das Polymer wird in 500 ml Methanol über einen Tropftrichter ausgefällt und abgetrennt. Das Polymer wird mehrfach in Aceton gelöst und Methanol ausgefällt. Das abgetrennte Polymer wird anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute an Polyphenylmethacrylat beträgt 68% der Theorie. Die Glastemperatur des Polymers liegt bei 125°C.

[0013] Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen werden nachfolgende Polymere hergestellt:

Polymer	Glastemperatur (°C)
Copolymer aus Phenylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat 60/40	106
Copolymer aus Phenylmethacrylat und Benzylmethacrylat 60/40	91
Copolymer aus Phenylmethacrylat und Benzylmethacrylat 40/60	79
Polybenzylmethacrylat	56
Polycyclohexylmethacrylat	93

Beispiel 2

[0014] In einen Rundkolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflußkühler, werden 200 g Phenylmethacrylat und 20 g Diallylphthalat und 440 mg AIBN als Initiator gegeben und bei 80°C, 6 Stunden unter Stickstoffeinleitung polymerisiert. Der Polymerisationsverlauf wird refraktometrisch verfolgt und kurz vor dem Gelpunkt durch Abkühlung unterbrochen. Es werden 50 ml Aceton hinzugefügt. Die Fällung des Präpolymers erfolgt in 800 ml Methanol über einem Tropftrichter. Das Präpolymer wird abgetrennt und mehrfach durch Lösen in Aceton und Zugabe von Methanol umgefällt. Das Präpolymer wird anschließend 6 Stunden bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 52% der Theorie

[0015] Unter vergleichbaren Bedingungen werden Copolymerisate folgender Zusammensetzung hergestellt:

Phenylmethacrylat/Diallylphthalat	80/20 Gew.-%
Phenylmethacrylat/Triallylisocyanurat	90/10 Gew.-%
Benzylmethacrylat/Diallylphthalat	80/20 Gew.-%
Methylmethacrylat/Triallylisocyanurat	90/10 Gew.-%
Styrol/Diallylphthalat	90/10 Gew.-%

Beispiel 3

[0016] Mit einer 10%-igen Lösung von Polyphenylmethacrylat in Methoxypropylacetat wird bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 U/min ein Si-Wafer beschichtet. Der beschichtete Wafer wird anschließend 5 min bei 140°C auf einer Heizplatte thermisch behandelt. Die Polymerschicht hat eine Dicke von 290 nm. Die Strukturabformung von 40 nm-Strukturen eines Prägestempels erfolgt bei einer Prägetemperatur von 200°C und einem Prägedruck von 100 bar in einer hydraulischen Presse. Die erzielte Struktur-

abformung entspricht der Struktur des Stempels (1 : 1-Abbildung der Strukturen, kleinste Auflösung 40 nm). Für die in Beispielen 1 und 2 angeführten Polymere ergeben sich bei Prägetemperaturen von 80–100°C oberhalb der Glastemperatur der Polymere und einem Prägedruck von 100 bar vergleichbare Strukturabformungen. Die abgeformten Strukturen werden anschließend 5 Minuten bei 160°C nachgehärtet, ohne daß ein Fließen der Strukturen zu beobachten ist.

Beispiel 4

[0017] Mit einer 10%-igen Lösung des Copolymers Phenylmethacrylat/Diallylphthalat (90/10 Gew.-%) in Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMEA) wird bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 U/min. ein Si-Wafer beschichtet. Anschließend wird der beschichtete Wafer 5 min bei 100°C auf einer Heizplatte thermisch behandelt. Die Polymerschicht hat eine Dicke von 300 nm. In einer hydraulischen Presse wird mit einem Stempel bei einer Prägetemperatur von 180°C und einem Druck von 100 bar eine Struktur in die Polymerschicht geprägt. Der strukturierte Wafer wird nach dem Abkühlen auf 100°C aus der Presse genommen. Die abgeformten Strukturen werden anschließend 5 Minuten bei 180°C nachgehärtet, ohne daß ein Fließen der Strukturen zu beobachten ist. Es wird eine 1 : 1-Strukturabformung erreicht. Im CHF₃-Plasma bei 1500 W ergibt sich eine Plasmaätzselektivität gegenüber SiO₂ von > 2.

[0018] Vergleichbare Resultate werden mit den Polymeren in Beispiel 2 erhalten.

Beispiel 5

[0019] Zu einer 10%-igen Lösung aus Polyphenylmethacrylat in Methoxypropylacetat werden 5 Gew.-% Diallylphthalat (bezogen auf das Polymer) und 5% Di-t-butylperoxid (bezogen auf den Diallylphthalatanteil) hinzugegeben. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 U/min wird ein 3-Zoll-Si-Wafer beschichtet. Anschließend wird der beschichtete Wafer 5 min bei 120°C auf einer Heizplatte thermisch behandelt. Die Polymerschicht hat eine Dicke von 270 nm. Die Strukturabformung von Nanostrukturen eines Prägestempels erfolgt in einer hydraulischen Presse bei einer Prägetemperatur von 180°C und einem Prägedruck von 100 bar. Die erzielte Strukturabformung entspricht der Struktur des Stempels. Man erzielt eine 1 : 1-Strukturübertragung.

[0020] Bei einer thermischen Nachbehandlung 5 Minuten bei 160°C wird kein Fließen der Strukturen beobachtet.

Patentansprüche

1. Die Erfindung betrifft die Anwendung von Materialien für die Nanoimprintlithographie zur Herstellung von geprägten Nanostrukturen in dünnen Schichten auf Substratunterlagen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polymere mit hoher Plasmaätzbeständigkeit und Thermostabilität verwendet werden, die bei einer Prägetemperatur von 60–180°C, bevorzugt bei 80–100°C über der Glastemperatur der Polymere geprägt werden.
2. nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß Polymere auf der Basis aromatischer und cycloaliphatischer Vinyl-, Methacrylat- und Acrylatpolymerisate bzw. deren Copolymerisate eingesetzt werden.
3. nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß den Materialien multifunktionelle Allylverbindungen als Monomer oder als Präpolymer zugesetzt werden, deren Anteil bei einer Dotierung bevorzugt bei 3–15 Gew.-%

und bei einer Copolymerisation bei 5–45 Gew.-% liegt.

4. nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Prägeprozeß so durchgeführt wird, daß der Vernetzungsprozeß der allylgruppenhaltigen Polymere nach erfolgter Strukturprägung im Preßwerkzeug stattfindet. 5

5. nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzungsprozeß der allylgruppenhaltigen Polymere außerhalb des Preßwerkzeuges durch eine thermische Nachbehandlung bevorzugt im Temperaturbereich von 140–200°C erfolgt. 10

6. nach Anspruch 3–5 dadurch gekennzeichnet, daß den Polymeren Peroxide in einer Konzentration von 2–7%, bezogen auf den Polymergehalt, zugesetzt werden. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -